

(12) NACH DEM VERTRETER ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/033170 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B27K 3/08**, 3/15, 3/34, 3/42, 3/52, 5/06

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010874

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldeatum: 1. Oktober 2003 (01.10.2003)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 46 401.4 4. Oktober 2002 (04.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAUSE, Andreas [DE/DE]; Steinweg 5, 37077 Göttingen (DE). MILITZ, Holger [DE/DE]; Wolfsgarten 10, 37120 Bovenden (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING THE DURABILITY, DIMENSIONAL STABILITY AND SURFACE HARDNESS OF A WOODEN BODY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER DAUERHAFTIGKEIT, DIMENSIONSSTABILITÄT UND OBERFLÄCHENHÄRTE EINES HOLZKÖRPERS

(57) Abstract: Disclosed is a method for improving the durability, dimensional stability and surface hardness of a wooden body, wherein an untreated wooden body is impregnated with an aqueous solution consisting of A) an impregnating agent from the group of 1,3-bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinone-2, 1,3-bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinone-2, 1,3-dimethyl-4,5-dihydroxyimidazolidinone-2, dimethylol urea modified with a C₁₋₅ alkohol, a polyol or mixtures thereof, bis(methoxymethyl) urea, tetramethylolacetylenediurea, 1,3-bis(hydroxymethyl)imidazolidinone-2, methylolmethyl urea or the mixtures thereof and B) consisting of a catalyst from the group of metal or ammonium salts, organic or inorganic acids or the mixtures thereof, and the wood and impregnating agent are subsequently reacted in humid conditions at high temperature.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und Oberflächenhärtung eines Holzkörpers beschrieben, indem man einen unbehandelten Holzkörper mit einer wässrigen Lösung eines A) Imprägniermittels aus der Gruppe 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, mit einem C₁₋₅-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifiziertes 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, 1,3-dimethyl-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, Dimethylolharnstoff, Bis(methoxymethyl)harnstoff, Tetramethylolacetylendiurea, 1,3-Bis(hydroxymethyl)imidazolidinon-2, Methylolmethylharnstoff oder deren Gemische und B) eines Katalysators aus der Gruppe der Metall- oder Ammoniumsalze, organischen oder anorganischen Säuren oder deren Gemische, imprägniert und anschließend unter Aufrechterhaltung feuchter Bedingungen bei erhöhter Temperatur Holz und Imprägniermittel zur Reaktion bringt,

WO 2004/033170 A1

Verfahren zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und Oberflächenhärte eines Holzkörpers

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Holzkörpers mit erhöhter Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und Oberflächenhärte, bei dem man einen unbehandelten Holzkörper mit einer wässrigen Lösung eines

A) Imprägniermittels aus der Gruppe 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-

10 dihydroxyimidazolidinon-2, mit einem C₁₋₅-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifiziertes 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, 1,3-dimethyl-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, Dimethyloleharnstoff, Bis(methoxymethyl)harnstoff, Tetramethyloleacetylenediharnstoff, 1,3-Bis(hydroxymethyl)imidazolidinon-2, Methylolmethylharnstoff oder deren Gemische,

15 und

B) eines Katalysators aus der Gruppe der Metall- oder Ammoniumsalze, organischen oder anorganischen Säuren oder deren Gemische, imprägniert und anschließend unter Aufrechterhaltung feuchter Bedingungen bei erhöhter Temperatur aushärtet.

20

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Holzkörper größerer Abmessungen. Unter einem Holzkörper wird eine Formkörper aus Vollholz verstanden. Aus dem Holzkörper und dem Imprägniermittel soll gleichsam ein Verbundwerkstoff entstehen, bei dem die positiven Eigenschaften des natürlichen Werkstoffs Holz, insbesondere das

25 ästhetische Aussehen, beibehalten bleiben, jedoch eine oder mehrere physikalische und biologische Eigenschaften wesentlich verbessert werden.

Aus der Veröffentlichung "Treatment of timber with water soluble dimethyloleharnstoffe to improve the dimensional stability and durability", erschienen in Wood Science and

30 Technology 1993, Seiten 347-355, ist es bekannt, zur Verbesserung der Schwind- und Quelleigenschaften von Holz sowie des Widerstandes gegen Pilze und Insekten dieses

mit einem Imprägniermittel zu behandeln, das aus einer wässrigen Lösung von Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU oder 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2) und einem Katalysator besteht. Als Katalysatoren werden

35 dabei Metallsalze, Zitronensäure und Aminsalze, einzeln oder in Kombination eingesetzt. Das DMDHEU wird in der wässrigen Lösung in Konzentrationen zwischen 5 % und 20 % eingesetzt. Die hinzugefügte Katalysatormenge beträgt 20 %, bezogen auf das DMDHEU. Die Imprägnierung geschieht unter Vakuum. Bei erhöhter Temperatur findet eine Reaktion des DMDHEU mit sich selbst und dem Holz statt. Diese Reaktion

40 läuft während einer Stunde in einem Trockenofen bei Temperaturen von 80 °C oder 100 °C ab. . Die so behandelten Holzproben weisen eine Verbesserung der Schwind- und Quelleigenschaften bis zu 75 % auf, und zwar bei Konzentrationen des DMDHEU von 20 %. Auf diese Weise wurden Holzkörper mit Abmessungen von 20 mm x 20 mm

x 10 mm untersucht. Das beschriebene Verfahren lässt sich nur bei kleinen Abmessungen der Holzkörper anwenden, weil die behandelten Hölzer bei größeren Abmessungen zu Rissbildung neigen.

- 5 Aus der Veröffentlichung von W. D. Ellis, J. L. O'Dell "Wood-Polymer Composites Made with Acrylic Monomers, Isocyanate, and Maleic Anhydride", veröffentlicht in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 73, Seiten 2493-2505 (1999) ist es bekannt, natürliches Holz mit einer Mischung aus Acrylaten, Isocyanat und Maleinsäureanhydrid unter Vakuum zu behandeln. Die eingesetzten Stoffe reagieren mit sich selbst, nicht
10 jedoch mit dem Holz. Durch eine solche Imprägnierung erhöht sich die Dichte, die Härte und der Widerstand gegen Wasserdampfdiffusion. Auch die Wasserabweisung und die Dimensionsstabilität des Holzes werden verbessert.

Aus der EP-B 0 891 244 ist es bekannt, Holzkörper aus Vollholz mit einem biologisch
15 abbaubaren Polymer, einem Naturharz und/oder einem Fettsäureester - gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum und/oder Druck - zu imprägnieren. Die Imprägnierung geschieht unter erhöhten Temperaturen. Dabei werden die Poren im Holz zumindest weitgehend gefüllt, und es entsteht ein Formkörper, der sowohl Holz wie auch biologisch abbaubares Polymer enthält. Eine Reaktion des Polymers mit dem
20 Holz findet nicht statt. Mit dieser Behandlung gehen die charakteristischen Eigenschaften von Holz, die Bioabbaubarkeit sowie die mechanischen Eigenschaften nicht verloren. Die Thermoplastizität kann gesteigert werden. Je nach dem eingebrochenen Polymeranteil ergibt sich eine Erhöhung der Oberflächenhärte durch die Einlagerung des Polymers in die Holzmatrix, sodass von Natur aus weiche Hölzer auch
25 für hochwertige Fußböden geeignet sind.

Aus der SE-C 500 039 ist ein Verfahren zur Härtung von Holz unter Verdichtung beschrieben, bei dem unbehandeltes Holz mit verschiedenen Aminoplastmonomeren auf Basis von Melamin und Formaldehyd mittels Vakuumdruckimprägnierung getränkt,
30 anschließend getrocknet und in einer Presse unter Verdichtung bei erhöhter Temperatur ausgehärtet werden. Als Vernetzer werden unter anderem DMDHEU, Dimethylolharnstoff, Dimethoxymethylharnstoff, Dimethylolethylenharnstoff, Dimethylolpropylenharnstoff sowie Dimethoxymethyluron genannt. Dieses Verfahren hat den Nachteil eines energieaufwendigen Trocknungsschrittes.
35 Darüberhinaus geht die natürliche Holzstruktur durch die Verdichtung verloren.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und Oberflächenhärte eines Holzkörpers auch mit größeren Dimensionen zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der
40 Technik nicht aufweist, insbesondere zu keiner Rissbildung im Holz führt, und das Holzkörper liefert, bei denen die natürliche Holzstruktur erhalten bleibt.

Die Aufgabe der Erfindung wird erfindungsgemäß mit dem eingangs beschriebenen Verfahren gelöst. Die nach diesem Verfahren hergestellten Holzkörper sind für verschiedene vorteilhafte Anwendungsmöglichkeiten überall dort geeignet, wo Holz der Feuchtigkeit und Bewitterung ausgesetzt ist, insbesondere beim Einsatz als

- 5 Fensterkanteln, Fassadenbretter oder Treppenstufen.

Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung geht es um die Verbesserung mehrerer Eigenschaften von Holzkörpern mit größeren Abmessungen, beispielsweise mit einer Breite von 30 bis 200 mm und einer Dicke von 30 bis 100 mm. Bei der Imprägnierung

- 10 des unbehandelten Holzes mit dem Imprägniermittel A) und gegebenenfalls C) und anschließender Aushärtung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren trat überraschenderweise keine Rissbildung auf, und zwar auch nicht bei größeren Abmessungen der Holzkörper. Eine solche Imprägnierung mit anschließender Aushärtung verbessert gleichzeitig die Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und die
15 Oberflächenhärté des Holzkörpers.

Als Imprägniermittel A) für Holzkörper sind geeignet 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, mit einem C₁₋₅-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifiziertes 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, 1,3-dimethyl-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, Dimethyloharnstoff, Bis(methoxymethyl)harnstoff, Tetramethylolacetylenediharnstoff, 1,3-Bis(hydroxymethyl)imidazolidinon-2, Methylolmethylharnstoff oder deren Gemische.

- 25 Besonders geeignet sind 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 oder mit einem C₁₋₅-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifiziertes 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 oder deren Gemische. Ganz besonders geeignet als Imprägnierungsmittel A) ist mit einem C₁₋₅-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifiziertes 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2.

- 30 Modifiziertes 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 (mDMDHEU) ist beispielsweise aus der US 4,396,391 und der WO 98/29393 bekannt. Dabei handelt es sich um Umsetzungsprodukte von 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 mit einem C₁₋₅-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemische.
35 Geeignete C₁₋₅-Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol und n-Pentanol, bevorzugt ist Methanol. Geeignete Polyoole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3-, und 1,4-Butylenglykol, Glycerin und Polyethylenglykole der Formel HO(CH₂CH₂O)_nH mit n von 3 bis 20, bevorzugt ist Diethylenglykol.

- 40 Zur Herstellung der Derivate des 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 (mDMDHEU) werden DMDHEU und der einwertige Alkohol und/oder das Polyol

gemischt, wobei der einwertige Alkohol und/oder das Polyol in einer Menge von je 0,1 bis 2,0 Moläquivalenten, bezogen auf DMDHEU, eingesetzt werden. Die Mischung aus DMDHEU, einwertigem Alkohol und/oder Polyol wird bei Temperaturen von 20 bis 70°C und einem pH-Wert von 1 bis 2,5 umgesetzt, wobei der pH-Wert nach der

5 Umsetzung auf 4 bis 8 eingestellt wird.

Geeignete Imprägniermittel C) sind C₁₋₅-Alkohole, Polyole oder deren Gemische wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3-, und 1,4-
10 Butylenglykol, Glycerin, Polyethylenglykole der Formel HO(CH₂CH₂O)_nH mit n von 3 bis 20 oder deren Gemische.

Bevorzugt sind Methanol, Diethylenglykol oder deren Gemische.
15 Das Imprägniermittel A) und gegebenenfalls C) werden in einer Konzentration von 1 bis 60 Gew.%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf die wässrige Imprägniermittellösung, angewendet.

Wird das Imprägniermittel C) mitverwendet, so ist 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf das
20 Imprägniermittel A), bevorzugt.

Geeignete Katalysatoren B) sind Metallsalze aus der Gruppe Metallhalogenide, Metallsulfate, Metallnitrate, Metalltetrafluoroborate, Metallphosphate oder deren Gemische. Beispiele sind Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Zinkchlorid,
25 Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Bortrifluorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Zinknitrat, Natriumtetrafluoroborat oder deren Gemische.
Geeignete Katalysatoren B) sind auch Ammoniumsalze aus der Gruppe Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumoxalat, Diammoniumphosphat oder deren Gemische.
30 Weitere geeignete Katalysatoren B) sind organische oder anorganische Säuren. Geeignete Beispiele sind Maleinsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Borsäure oder deren Gemische.
35 Bevorzugt werden Magnesiumchlorid, Zinkchlorid, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat verwendet.
Besonders bevorzugt ist Magnesiumchlorid.

Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann die Imprägnierung unter Vakuum einwirkung mit anschließender Druckeinwirkung durchgeführt werden. Dabei wird der Holzkörper in einer Tränkanlage einem Vakuum von 10 bis 100 mbar für einen Zeitraum von 10 Minuten bis 2 Stunden, bevorzugt etwa 30 min, je nach Abmessungen des Holzkörpers, ausgesetzt und danach mit dem Imprägniermittel geflutet. Als

Vorteilhaft hat sich ein Vakuum von etwa 50 mbar für etwa eine Stunde erwiesen. Alternativ kann der Holzkörper in der Tränkanlage aber auch zuerst mit dem Imprägniermittel geflutet werden und danach einem Vakuum von 10 bis 100 mbar für den obengenannten Zeitraum ausgesetzt werden.

- 5 Danach erfolgt die Druckeinwirkung bei Drücken von 2 bis 20 bar, bevorzugt 10 bis 12 bar, je nach Abmessungen des Holzkörpers über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 2 Stunden, bevorzugt etwa eine Stunde. Das Vakuumdruckverfahren ist insbesondere in Verbindung mit hohen Gewichtsanteilen des Imprägniermittels sinnvoll.
- 10 Nach der Druckphase wird die Restflüssigkeit entfernt und der imprägnierte Holzkörper ohne Zwischentrocknung ausgehärtet. Von besonderer Bedeutung ist die Aufrechterhaltung feuchter Bedingungen während der Aushärtung des Imprägniermittels, so dass damit eine Trocknung während dieser Reaktion vermieden wird. Das in das Holz eingebrachte Imprägniermittel wird somit unter feuchten Bedingungen und unter Vermeidung einer Trocknung zur Reaktion mit sich selbst und dem Holz gebracht. Feuchte Bedingungen bedeutet in diesem Zusammenhang ein Wassergehalt des Holzes über dem Fasersättigungspunkt, der bei etwa 30% Wasser im Holz liegen kann, je nach Holzart. Das Holz kann durch die Imprägnierung bis zu 200% wässriges Imprägniermittel aufnehmen.
- 15 Um die feuchten Bedingungen während der Aushärtung zu gewährleisten, wird der imprägnierte Holzkörper in einer über Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Druck steuerbaren Trockenkammer gelagert und so fixiert, dass einem Verwerfen entgegengewirkt wird. Bei einer rel. Luftfeuchtigkeit von 40 bis 100%, bevorzugt 50 bis 100%, besonders bevorzugt 80 bis 100% und einer Temperatur von 70 bis 130°C, bevorzugt 80 bis 100°C wird der imprägnierte Holzkörper über einen Zeitraum von 1 bis 72 Stunden, bevorzugt 1 bis 48 Stunden, je nach Abmessungen des Holzkörpers, ausgehärtet, wobei das Imprägniermittel A) und gegebenenfalls C) mit dem Holz und sich selbst reagiert.
- 20 Die Einhaltung einer rel. Luftfeuchtigkeit von über 40%, bevorzugt über 50% und besonders bevorzugt über 80 bis 100% dient dazu, ein Trocknen des Holzkörpers während des Aushärtens unter den Fasersättigungspunkt zu vermeiden.
- 25 Ein Fachmann hätte den imprägnierten Holzkörper in jedem Fall vor der Aushärtung getrocknet, weil er sonst ein Reißen des Holzkörpers erwartet hätte. Somit ist das Überraschende an dem vorliegenden Verfahren, dass der Holzkörper auch ohne Vortrocknung nicht zur Rissbildung neigt. Das gilt im Besonderen für Holzkörper mit größeren Abmessungen, beispielsweise mit einer Breite von 30 bis 200 mm und einer Dicke von 30 bis 100 mm.

Nach dem Aushärten werden die Holzkörper getrocknet, wobei mit geeigneten Mitteln einer Verwerfung des Holzes entgegengewirkt wird und die physikalischen Daten gemessen.

5 Anwendungsbeispiel 1

Es wurden Fensterkanteln aus *Pinus radiata* hergestellt, also profilierte Formkörper, die bei der Herstellung von Fensterrahmen eingesetzt werden können.

Mit Diethylenglykol und Methanol modifiziertes DMDHEU (mDMDHEU) wird auf 30 Gew.-% mit Wasser verdünnt und mit 1,5 % $MgCl_2 \times 6 H_2O$ vermischt. Die auf ca. 12 %

Holzfeuchte getrockneten Holzkörper wurden in eine Tränkanlage eingebbracht. Die Tränkanlage wurde für 30 Minuten einem Vakuum von absolut 40 mbar ausgesetzt. Anschließend erfolgte die Flutung der Tränkanlage mit dem Imprägniermittel. Das Vakuum von absolut 50 mbar wurde konstant gehalten. Anschließend wurde ein Druck von 10 bar für 2 Stunden angelegt. Die Druckphase wurde beendet und die Restflüssigkeit entfernt.

Die Holzkörper wurden sodann in einer über Temperatur und Luftfeuchtigkeit steuerbaren Trockenkammer gelagert und so fixiert, dass ein Verwerfen unmöglich war. Die Kammer wurde auf 95 °C und eine relative Luftfeuchtigkeit von ca. 95 % gebracht. Diese feuchten Bedingungen wurden solange gehalten, bis 48 Stunden lang im Innern der Holzkörper eine Temperatur von mindestens 90 °C erreicht wurde. Das anschließende Trocknen der Holzkörper wurde auf einem gut belüfteten Holzstapel durchgeführt. Anschließend wurden die Kanteln weiterverarbeitet.

Quellen und Schwinden der behandelten Kanteln:

Die so behandelten Kanten zeichneten sich durch ein stark verringertes Quellen und Schwinden bei Luftfeuchtigkeitsänderungen (Dimensionsstabilität) gegenüber den unbehandelten Kanteln aus.

30 Tabelle 1

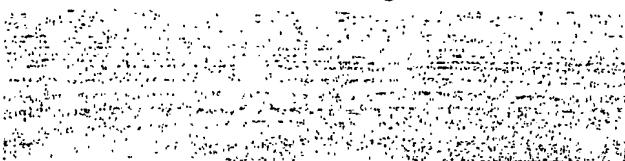
Holzart	Quellung von 0% Luftfeuchtigkeit bis 96% Luftfeuchtigkeit	Relative Verbesserung
Unbehandeltes Kiefernsplintholz	13,6 %	
Behandeltes Kiefernsplintholz	7,5 %	45 %

Der Vorteil einer solchen Behandlung bei Einsatz im Fensterbau ist, dass die Bildung von offenen Fugen, die durch Quellen und Schwinden entstehen und langfristig zur

Zerstörung des Fensters führen, vermindert wird und so die Lebensdauer von Holzfenstern erhöht wird.

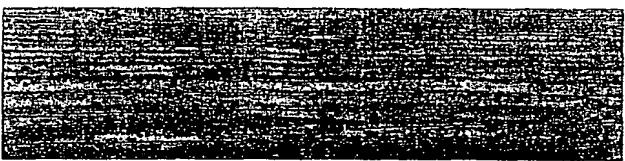
- Zusätzlich wird das Holz gegen abiotischen Abbau durch UV-Licht und/ oder
- 5 Regenwasser geschützt. Dies wurde an Kiefersplint in Außenbewitterung untersucht. Die Ergebnisse nach einem Jahr zeigen folgende Bilder:

Unbehandelt vor Bewitterung:

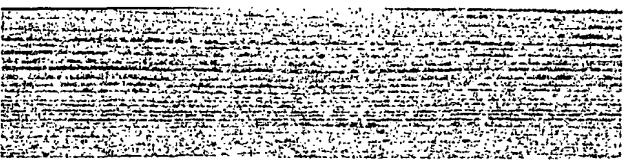


10

Unbehandelt nach 1 Jahr Bewitterung:



Behandelt vor Bewitterung:



15

Behandelt nach 1 Jahr Bewitterung:



- 20 Es ist klar zu sehen, dass die oben genannte Behandlung zu einer deutlichen Verbesserung der Bewitterungsbeständigkeit geführt hat. So sind erheblich geringe Rissbildung, eine deutlich verringerte Vergrauung und ein wesentlich geringerer Abtrag auf der Holzoberfläche zu beobachten.

- 25 Anwendungsbeispiel 2

Hier wurden Rundpfähle aus Kiefer so behandelt, dass damit Palisaden errichtet werden können.

DMDHEU wurde auf ca. 15 Gew.-% mit Wasser verdünnt und mit 0,75 % ZnNO₃ x 6 H₂O vermischt. Die auf ca. 20 % Holzfeuchte getrockneten runden Holzkörper mit ungefähr gleichen Dimensionen wurden in einer Tränkanlage eingebracht. Diese Tränkanlage wurde mit dem Imprägniermittel geflutet und für 30 Minuten einem

- 5 Vakuum von absolut 40 mbar ausgesetzt. Anschließend wurde ein Druck von 10 bar für 2 Stunden angelegt. Die Druckphase wurde beendet und die Restflüssigkeit entfernt.

Die Holzkörper wurden sodann in einer über Temperatur und Luftfeuchtigkeit steuerbaren Trockenkammer gelagert und so fixiert, dass ein Verwerfen unmöglich 10 wurde. Die Trockenkammer wurde auf 98 °C und eine relative Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % gebracht. Die Bedingungen wurden solange gehalten, bis 30 Stunden lang im Innern der Holzkörper eine Temperatur von mindestens 95 °C erreicht wurde. Anschließend wurden die Holzkörper auf einem gut belüfteten Holzstapel im Freien getrocknet.

15

Dauerhaftigkeit der behandelten Prüfkörper:

Für die Dauerhaftigkeit von Palisaden ist der Widerstand gegen Moderfäule (Erdkontakt) von sehr hoher Bedeutung. Besonders wichtig ist der auftretende Festigkeitsverlust z.B. der Verlust des E-Modules.

20

Tabelle 2

Holz	E-Modul Versuchsbegin n	E-Modul nach 32 Wochen	E-Modulverlust	Masseverlust
Unbehandelt	8309 N/mm ²	4096 N/mm ²	51%	18%
behandelt	8419 N/mm ²	8272 N/mm ²	2%	2%

Dieser Versuch wurde nach der ENv807 durchgeführt. Die Proben unterlagen dem

- 25 Abbau im Erdkontakt, unter für die Organismen optimierten Bedingungen.

Anwendungsbeispiel 3

Es wurden Bretter aus Gummibaumholz behandelt, um daraus Gartenmöbel oder Gartendecks herzustellen.

- 30 Mit Diethylenglykol und Methanol modifiziertes DMDHEU (mDMDHEU) wurde auf 40 Gew.-% mit H₂O verdünnt und mit 2 Gew.-% Al₂(SO₄)₃ x 16 H₂O vermischt. Die auf ca. 12 Gew.-% Holzfeuchte getrockneten Bretter wurden in eine Tränkanlage eingebracht. Diese wurde mit dem Imprägniermittel geflutet und für 1 Stunde einem Vakuum von absolut 40 mbar ausgesetzt. Anschließend wurde ein Druck von 10 bar für 2 Stunden 35 angelegt. Nach Beendigung der Druckphase wurde die Restflüssigkeit entfernt.

Die Formkörper wurden in gesättigter Wasserdampfatmosphäre auf ca. 90 °C erhitzt. Dies wurde durch Verpacken der Holzkörper in Folie erreicht, die bei dieser Temperatur beständig bleibt. Die Dauer der Temperatureinwirkung war abhängig von der Holzart und den Abmessungen der Holzkörper. Bei 3 bis 6 cm dicken Holzkörpern betrug die Reaktionszeit ca. 48 Stunden.

Das Holz wurde nach der Reaktion in Stapeln so fixiert, dass ein Verwerfen unmöglich gemacht wurde. Es folgte ein Trocknungsvorgang bei einer Temperatur von etwa 50 °C und einer Dauer von 14 Tagen. Hierzu konnte eine herkömmliche Trockenkammer eingesetzt werden.

10

Dauerhaftigkeit der so behandelten Holzkörper:

Gartenutensilien aus Holz (Möbel oder Decks) die nicht dem Erdkontakt ausgesetzt sind unterliegen einem Abbau durch bestimmte Pilze und der abiotischen Verwitterung. Der Abbau gegenüber holzzerstörenden Pilzen wurde vergleichbar zur EN 113 untersucht:

Tabelle 3

Holz	Masseverlust nach 8 Wochen
Unbehandelt	34%
Behandelt	1%

20 Anwendungsbeispiel 4

Es wurden hier Treppenstufen aus massivem Holz, beispielsweise Buche, hergestellt. Diese Stufen wiesen Abmessungen von 1000 mm x 400 mm x 80 mm auf. Besonderer Wert wurde dabei auf eine erhöhte Oberflächenhärte der Treppenstufen gelegt.

25

DMDHEU wurde in einer handelsüblichen wässrigen Lösung auf 60 Gew.-% mit H₂O verdünnt und mit 1,5 Gew.-% MgCl₂ x 6 H₂O vermischt. Die auf ca. 12 % Holzfeuchte getrockneten Treppenstufen mit ungefähr gleichen Dimensionen wurden in einer Tränkanlage eingebracht, die mit dem Imprägniermittel geflutet wurde. In der

30

Tränkanlage wurde für 1 Stunde ein Vakuum von absolut 40 mbär eingestellt. Anschließend wurde die Tränkanlage unter einen Druck von 10 bar für 2 Stunden gebracht. Nach Beendigung der Druckphase wurde die Restflüssigkeit entfernt.

Die Treppenstufen wurden in wassergesättigter Atmosphäre auf etwa 95 °C erhitzt. Die Dauer der Temperatureinwirkung war abhängig von der Holzart und den Abmessungen

35

der Stufen. Bei Stufen mit einer Dicke von 80 mm betrug die Reaktionszeit ca. 60 Stunden.

Das Holz wurde nach der Reaktion in Stapeln so fixiert, dass ein Verwerfen unmöglich gemacht wurde. Es folgte ein Trocknungsvorgang bei einer Temperatur von etwa 50 °C und einer Dauer von 14 Tagen. Hierzu wurde eine herkömmliche Trockenkammer verwendet.

5

Oberflächenhärte von so behandelten Holzproben:

Die Oberflächenhärte der Holzproben wurde mittels der Brinellhärtemethode EN 1534 bestimmt.

10 Tabelle 4

Holz	Brinellhärte	Verbesserung
Unbehandelt	35 N/mm ²	
Behandelt	112 N/mm ²	220%

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Holzkörpers mit erhöhter Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und Oberflächenhärte, dadurch gekennzeichnet, dass man einen unbehandelten Holzkörper mit einer wässrigen Lösung eines
 - A) Imprägniermittels aus der Gruppe 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, mit einem C₁₋₅-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifiziertes 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, 1,3-dimethyl-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, Dimethylolethanolammoniumchlorid, Bis(methoxymethyl)harnstoff, Tetramethylolethylenediharnstoff, 1,3-Bis(hydroxymethyl)imidazolidinon-2, Methylolmethylharnstoff oder deren Gemische, und
 - B) eines Katalysators aus der Gruppe der Metall- oder Ammoniumsalze, organischen oder anorganischen Säuren oder deren Gemische, imprägniert und anschließend unter Aufrechterhaltung feuchter Bedingungen bei erhöhter Temperatur aushärtet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Imprägniermittel
 - A) 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, mit einem C₁₋₅-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifiziertes 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 oder deren Gemische verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Imprägniermittel A) mit einem C₁₋₅-Alkohol, einem Polyol oder deren Gemischen modifiziertes 1,3- Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2, verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Imprägniermittel C) aus der Gruppe eines C₁₋₅-Alkohols, eines Polyols oder deren Gemische mitverwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Methanol, Ethan, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3-, und 1,4-Butylenglykol, Glycerin, Polyethylenglykole der Formel HO(CH₂CH₂O)_nH mit n von 3 bis 20 oder deren Gemische mitverwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Methanol, Diethylenglykol oder deren Gemische mitverwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Imprägniermittel A) und gegebenenfalls C) in einer Konzentration von 1 bis 60 Gew.% in der wässrigen Lösung anwendet.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator B) Metallsalze aus der Gruppe Metallhalogenide, Metallsulfate, Metallnitrate, Metalltetrafluoroborate, Metallphosphate oder deren Gemische verwendet.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator B) Metallsalze aus der Gruppe Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Zinkchlorid, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Bortrifluorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Zinknitrat, Natriumtetrafluoroborat oder deren Gemische verwendet.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator B) Ammoniumsalze aus der Gruppe Ammoniumchlorid, Ammoniumsulphat, Ammoniumoxalat, Diammoniumphosphat oder deren Gemische verwendet.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator B) organische oder anorganische Säuren aus der Gruppe Maleinsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Borsäure oder deren Gemische verwendet.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator B) Magnesiumchlorid verwendet.
- 30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator B) in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Menge des Imprägniermittels A) und gegebenenfalls C), verwendet.
- 35 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man den imprägnierten Holzkörper bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 bis 100% aushärtet.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man den imprägnierten Holzkörper bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 bis 100% aushärtet.
- 40 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man den imprägnierten Holzkörper bei einer Temperatur von 70 bis 130°C aushärtet.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man den imprägnierten Holzkörper über einen Zeitraum von 1 bis 72 Stunden aushärtet.
5
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man den Holzkörper nach der Imprägnierung so fixiert, dass einer Veränderung der Form des Holzkörpers während der Aushärtung entgegengewirkt wird.
- 10 19. Holzkörper mit erhöhter Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und Oberflächenhärte, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B27K3/08 B27K3/15 B27K3/34 B27K3/42 B27K3/52
B27K5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B27K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 005 039 A (GARDINER DUNCAN) 25 January 1977 (1977-01-25) column 1, line 36-52 column 2, line 11-59 column 3, line 15-31 column 4, line 62-66 column 6, line 9-51; examples 1,2	19
A	---	1, 2, 4-8, 13, 16, 17
A	SE 500 039 C (TRAETEKNIK CENTRUM) 28 March 1994 (1994-03-28) cited in the application page 1, line 5-18 page 3, line 35 -page 4, column 18; examples 1,3 ---	1, 8-10, 13, 16, 18
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 February 2004

13/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jochheim, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US1993/10874

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 908 238 A (VIGO TYRONE L ET AL) 13 March 1990 (1990-03-13) column 5, line 34-47; examples 19,21,22 -----	1,2,4,5, 7-13
A	US 4 396 391 A (NORTH BERNARD F) 2 August 1983 (1983-08-02) cited in the application column 1, line 67 -column 2, line 10 column 3, line 16-31; examples 1,2 -----	1-13, 16-19
A	US 5 384 012 A (HAZARD JR SHERRILL J) 24 January 1995 (1995-01-24) examples 4-8 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/10874

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4005039	A	25-01-1977	GB CA	1509000 A 1047185 A1	26-04-1978 23-01-1979
SE 500039	C	28-03-1994	SE SE	500039 C2 8504701 A	28-03-1994 11-04-1987
US 4908238	A	13-03-1990	US AT AU AU DE DE DK EP FI JP JP KR NO US WO	4871615 A 142127 T 603124 B2 7690587 A 3751894 D1 3751894 T2 85588 A 0311642 A1 885864 A 1503632 T 2661931 B2 9403137 B1 880722 A ,B, 4851291 A 8707854 A1	03-10-1989 15-09-1996 08-11-1990 12-01-1988 10-10-1996 06-02-1997 18-02-1988 19-04-1989 19-12-1988 07-12-1989 08-10-1997 15-04-1994 18-04-1988 25-07-1989 30-12-1987
US 4396391	A	02-08-1983	DE GB IT JP	3322296 A1 2123016 A 1170412 B 59021782 A	05-01-1984 25-01-1984 03-06-1987 03-02-1984
US 5384012	A	24-01-1995	US CA DE DE EP FI WO CA DE DE EP FI WO	5384011 A 2158142 A1 69421076 D1 69421076 T2 0690937 A1 954533 A 9423121 A1 2155524 A1 69407759 D1 69407759 T2 0683832 A1 953766 A 9418385 A1	24-01-1995 13-10-1994 11-11-1999 06-04-2000 10-01-1996 22-11-1995 13-10-1994 18-08-1994 12-02-1998 16-04-1998 29-11-1995 03-10-1995 18-08-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10874

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7	B27K3/08	B27K3/15	B27K3/34	B27K3/42	B27K3/52
	B27K5/06				

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B27K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 005 039 A (GARDINER DUNCAN) 25. Januar 1977 (1977-01-25) Spalte 1, Zeile 36-52 Spalte 2, Zeile 11-59 Spalte 3, Zeile 15-31 Spalte 4, Zeile 62-66 Spalte 6, Zeile 9-51; Beispiele 1,2	19
A	---	1, 2, 4-8, 13, 16, 17
A	SE 500 039 C (TRAETEKNIK CENTRUM) 28. März 1994 (1994-03-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 5-18 Seite 3, Zeile 35 -Seite 4, Spalte 18; Beispiele 1,3	1, 8-10, 13, 16, 18
	---	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

6. Februar 2004

13/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Jochheim, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/10874

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 908 238 A (VIGO TYRONE L ET AL) 13. März 1990 (1990-03-13) Spalte 5, Zeile 34-47; Beispiele 19,21,22 -----	1,2,4,5, 7-13
A	US 4 396 391 A (NORTH BERNARD F) 2. August 1983 (1983-08-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 67 -Spalte 2, Zeile 10 Spalte 3, Zeile 16-31; Beispiele 1,2 -----	1-13, 16-19
A	US 5 384 012 A (HAZARD JR SHERRILL J) 24. Januar 1995 (1995-01-24) Beispiele 4-8 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/10874

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4005039	A	25-01-1977	GB CA	1509000 A 1047185 A1	26-04-1978 23-01-1979
SE 500039	C	28-03-1994	SE SE	500039 C2 8504701 A	28-03-1994 11-04-1987
US 4908238	A	13-03-1990	US AT AU AU DE DE DK EP FI JP JP KR NO US WO	4871615 A 142127 T 603124 B2 7690587 A 3751894 D1 3751894 T2 85588 A 0311642 A1 885864 A 1503632 T 2661931 B2 9403137 B1 880722 A , B, 4851291 A 8707854 A1	03-10-1989 15-09-1996 08-11-1990 12-01-1988 10-10-1996 06-02-1997 18-02-1988 19-04-1989 19-12-1988 07-12-1989 08-10-1997 15-04-1994 18-04-1988 25-07-1989 30-12-1987
US 4396391	A	02-08-1983	DE GB IT JP	3322296 A1 2123016 A 1170412 B 59021782 A	05-01-1984 25-01-1984 03-06-1987 03-02-1984
US 5384012	A	24-01-1995	US CA DE DE EP FI WO CA DE DE EP FI WO	5384011 A 2158142 A1 69421076 D1 69421076 T2 0690937 A1 954533 A 9423121 A1 2155524 A1 69407759 D1 69407759 T2 0683832 A1 953766 A 9418385 A1	24-01-1995 13-10-1994 11-11-1999 06-04-2000 10-01-1996 22-11-1995 13-10-1994 18-08-1994 12-02-1998 16-04-1998 29-11-1995 03-10-1995 18-08-1994